Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die
Condensation aromatischer Ketone.

Inaugural-Dissertation,

welche
nebst den beigefügten Thesen
mit Genehmigung der hohen
philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
am Donnerstag, den 10. Juli 1902, $12^1/_2$ Uhr
in der **Aula Leopoldina**
öffentlich verteidigen wird

Reinhard Sorge.

AGAD. BIBL.

Opponenten:
Herr Dr. phil. **Herman Bach.**
Herr cand. phil. **Berthold Wuth.**

Druck von Ant. Kämpfe in Jena.
1902.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1901 und im Winter-Semester 1901/1902 im chemischen Institut der kgl. Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bereitwillige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

ühle ich mich für seine liebenswürdige Unterstützung, die er mir stets zu teil werden liess, zum besten Danke verpflichtet.

Desgleichen danke ich Herrn Privatdocenten

Dr. W. Herz

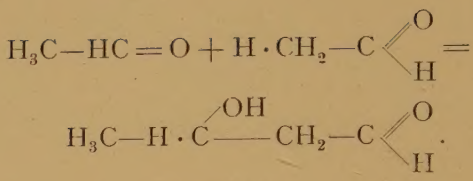
für seine mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Die Aldehyde und Ketone zeichnen sich durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit aus, die durch das an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Sauerstoffatom bedingt wird. Es sei hauptsächlich an die Additionsfähigkeit und Kondensierbarkeit dieser beiden Körperklassen erinnert, Eigenschaften, die in der synthetischen Chemie grosse Bedeutung erlangt haben. So sei von Additionsreaktionen nur erwähnt die Anlagerung von Blausäure, wodurch Nitrile höherer Säuren entstehen. Von den ausserordentlich vielen Kondensationsreaktionen soll in der Aldehydgruppe als eine der wichtigsten die von Ladenburg[1]) ausgeführte Kondensation von Paraldehyd mit α-Picolin angeführt werden. Dieselbe hat deshalb eine besonders hohe Bedeutung erlangt, weil Ladenburg durch Reduktion des entstandenen Kondensationsproduktes, des Allylpyridins, mit Natrium und Alkohol das α-Propylpiperidin erhielt, das identisch mit dem inaktiven Coniin ist. Durch Spaltung mit Weinsäure isolierte er daraus das d-Coniin und stellte so zuerst ein Alkaloïd synthetisch dar.

Auch Aldehyde untereinander kondensieren sich leicht. So entsteht aus 2 Molekülen Acetaldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure oder Sodalösung β-Oxybutyraldehyd oder Aldol:

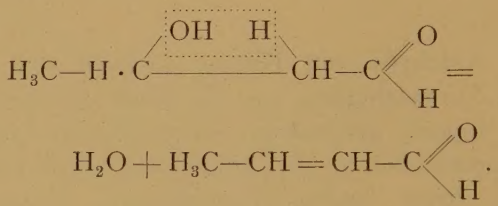
---

1) Ber. 19, 439; 2578.



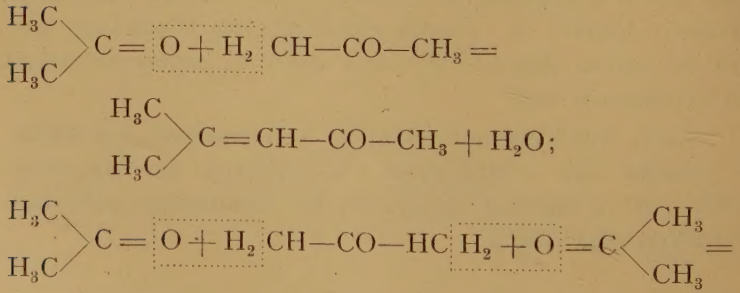
Wurtz[1]) nannte diese Kondensation Aldolkondensation.

Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd über:

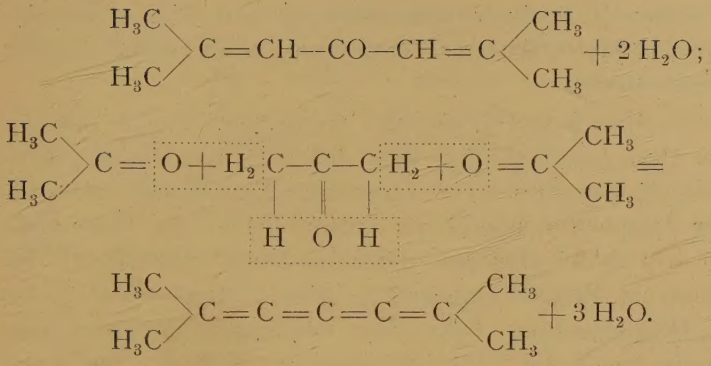


Letzterer entsteht auch direkt beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Diese Kondensation nennt man Aldehydkondensation. Dieselbe ist jedoch keine selbständige Reaktion, sondern nur die zweite Phase der Aldolkondensation.

Wie der Aldehyd in Crotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agentien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, oder Mesitylen, C_9H_{12}, verwandelt nach den Gleichungen:

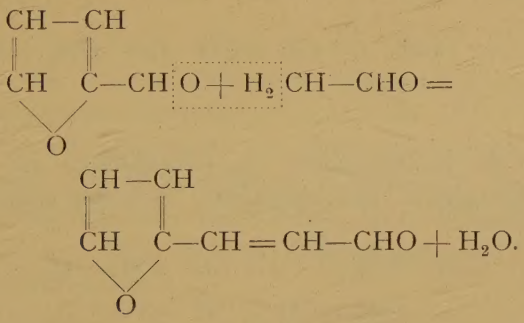


1) Ber. 5, 326, 434, 533; 6, 676; Jahresber. 1872, 448.



Analoge Acetonkondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden, und zwar besonders leicht unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge.

Es war bereits im Jahre 1880 bekannt, dass Aldehyde bei Gegenwart von verdünnter (10-prozentiger) Natronlauge miteinander in Reaktion treten unter Austritt von Wasser und Bildung eines neuen, ungesättigten Aldehyds. So erhielt J. Gustav Schmidt[1]) aus Furfurol und Acetaldehyd den Aldehyd der Furfuracrylsäure, das Furfuracroleïn, nach der Gleichung:

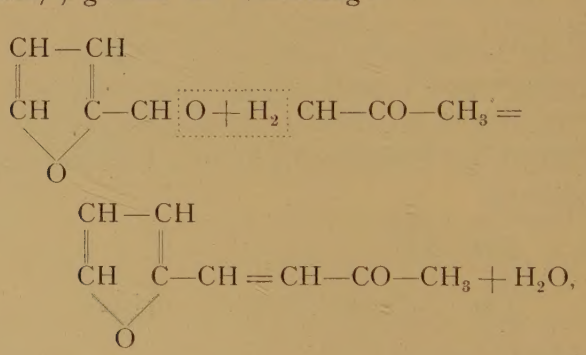


Es entstehen auf diese Weise natürlich immer ungesättigte Verbindungen, da an der Stelle des Sauerstoffatoms der einen Aldehydgruppe, das mit zwei Wasserstoffatomen

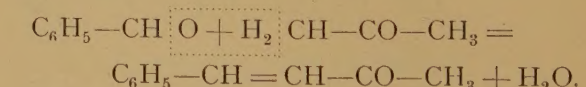
1) Ber. 13, 2342.

des anderen Aldehyds unter Bildung von Wasser austritt, die beiden Moleküle unter Vermittelung einer Doppelbindung zusammentreten.

Claisen[1]) und J. Gustav Schmidt[2]) haben nun im Jahre 1881 zuerst gezeigt, dass sich auch Ketone mit Aldehyden bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge leicht zu neuen Ketonen kondensieren lassen, indem das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit zwei Wasserstoffatomen des Ketons als Wasser abgespalten wird und an diese Stelle eine Doppelbindung tritt. Die erwähnten Arbeiten von Claisen und J. G. Schmidt erstrecken sich auf die Kondensation von Furfurol und Benzaldehyd mit Aceton. Bei der Kondensation von Aceton mit Fufurol bildet sich das Monofurfurylidenaceton (Furfuracrylsäure-Methylketon, Furfuralaceton)[3]) gemäss der Gleichung:



und bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton das Benzylidenaceton (Benzalaceton)[4]) nach der Gleichung:



1) Ber. 14, 2468.
2) Ber. 14, 1459.
3) Ber. 14, 2470; Ber. 17, R. 286.
4) Ber. 14, 2471; Ber. 17, R. 286.

Da das Aceton zwei Methylgruppen hat, die so in Reaktion treten können, entsteht bei Anwendung von überschüssigem Furfurol oder Benzaldehyd das Difurfuralaceton, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_4H_3O$, resp. das Dibenzalaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ [1]).

Ueber diese Kondensationsreaktionen bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge sind sodann von verschiedenen Seiten weitere Untersuchungen angestellt worden.

L. Claisen und A. C. Ponder [2]) erhielten im Jahre 1884 durch Kondensation von Benzalaceton mit Fufurol oder von Furfuralaceton mit Benzaldehyd das Benzalfurfuralaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_4H_3O$, sowie aus Cuminol und Aceton das Cuminalaceton, $C_3H_4O \cdot C_{10}H_{12}$, und das Dicuminalaceton, $C_3H_2O\ (C_{10}H_{12})_2$.

1885 haben Ferd. Tiemann und Alfred Kees [3]) das Helicin mit Aceton kondensiert und auf diese Weise das Gluco-o-cumarsäuremethylketon, $C_6H_4(O\overset{1}{C_6}H_{11}O_5)\ (CH = \overset{2}{C}H—CO—CH_3)$, sowie bei überschüssigem Helicin das Digluco-o-cumarketon, $C_6H_4(O\overset{1}{C_6}H_{11}O_5)CH : CH \cdot \overset{2}{C}O \cdot CH : CH\ (O\overset{1}{C_6}H_{11}O_5)C_6H_4$, gewonnen.

In demselben Jahre stellten Ludw. Diehl und Alfred Einhorn [4]) das Cinnamylenaceton (Cinnamenylvinylketon, Cinnamenylacrylsäuremethylketon), $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, durch Kondensation von Zimmtaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von 10-prozentiger Natronlauge dar, sowie das o-Nitrocinnamenylvinylmethylketon aus o-Nitrozimmtaldehyd, Aceton und 2-prozentiger Natronlauge, und analoge Kondensationsprodukte [5]).

---

1) L. Claisen und A. C. Ponder, Ber. 17, R. 286.
2) Ber. 17, R. 286 f.
3) Ber. 18, 1955.
4) Ber. 18, 2320.
5) Ber. 18, 2327.

1891 stellte C. D. Harris[1]) auf analoge Weise aus Salicylaldehyd und Aceton das Methyl-o-oxycinnamylketon (Methyl-o-cumarketon), $\overset{2}{OH}C_6H_4\overset{1}{CH}:CH\cdot CO\cdot CH_3$, dar.

Th. Barbier und L. Bouveault[2]) kondensierten im Jahre 1894 Isovaleraldehyd mit Aceton und erhielten so das Isoamylidenaceton (Methylheptenon), $(CH_3)_2:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

Zwei Jahre später untersuchten A. Cornelson und St. v. Kostanecki[3]) die Einwirkung von konzentriertem Alkali bei der Kondensation von Ketonen mit Aldehyden und fanden, dass man hierbei zu anderen Produkten gelangt als bei Anwendung von verdünnter Alkalilauge.

In demselben Jahre stellten D. Vorländer und K. Hobohm[4]) aus Adipinketon und Benzaldehyd das Mono- und Dibenzalketopentamethylen dar.

Auch in den letzten Jahren[5]) wurden noch einige Ketone nach diesem Verfahren erhalten; es bleibt jedoch immer noch ein ziemlich weites Gebiet für diese Untersuchungen offen, und vorliegende Arbeit soll einen neuen Beitrag dazu liefern.

Bei Versuchen, aliphatische Oxime in Pyridinderivate überzuführen, bediente sich M. Scholtz[6]) zur Darstellung der betreffenden Ketone ebenfalls verdünnter Natronlauge als Kondensationsmittel. So stellte er im Jahre 1895 das Cinnamylenacetophenon, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$, im folgenden Jahre das Cinnamylenbenzylidenaceton, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, und im Jahre 1899 das Methylcinnamylenaceton und das Methylcinnamylenacetophenon dar.

---

1) Ber. 24, 3180.

2) Compt. rend. 118, 198—201; Ber. 27, R. 121.

3) Ber. 29, 240.

4) Ber. 29, 1836.

5) D. Vorländer, Ber. 30, 2261; W. Klobski und St. v. Kostanecki, Ber. 31, 720; M. Scholtz, Ber. 28, 1726; 29, 614; 32, 1936.

6) Ber. 28, 1726; 29, 614; 32, 1935.

Das Cinnamylenacetophenon wurde durch Kondensation von Acetophenon mit Zimmtaldehyd bei Gegenwart von 10-prozentiger Natronlauge gewonnen, und ich unternahm es in vorliegender Arbeit, das Acetophenon und weiterhin auch das Methyl-p-tolylketon auf analoge Weise mit anderen aromatischen Aldehyden zu kondensieren. Es wurden hierzu der Benzaldehyd, die drei Mononitrobenzaldehyde, Piperonal und Piperonylacroleïn gewählt.

Da von dem Cinnamylenacetophenon bis jetzt nur das Oxim[1]) bekannt war, stellte ich zuerst noch einige andere, für Ketone charakteristische Verbindungen desselben dar, und zwar das Semicarbazon und das Phenylhydrazon. Auch die Reduktion des Ketons mit Zinn und alkoholischer Salzsäure führte ich aus. Es wurden hierbei, wie wir im experimentellen Teile näher sehen werden, 6 Wasserstoffatome aufgenommen, und ich erhielt einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, dem nach der neuen Nomenklatur der Name 1,5-Diphenylpentan-5-ol zukommt.

Die Reduktion des Cinnamylenacetons[2]), die ich auf analoge Weise auszuführen versuchte, führte zu keinem entsprechenden Körper.

Es wurde dann das Acetophenon mit den drei Mononitrobenzaldehyden kondensiert.

Die allgemeine Bildungsgleichung bei diesen 3 Kondensationsreaktionen ist die folgende:

$$C_6H_4(NO_2) \cdot CH\!:\!O + H_2\!:\!CH—CO—C_6H_5 =$$
$$C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Hierbei entstehen das 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3, das 1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3, das 1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3. Von dem ersten und dritten

---

1) Ber. 28, 1730 f.

2) Diehl und Einhorn, Ber. 18, 2321 f.

Körper wurde zur Charakterisierung das Semicarbazon dargestellt, von dem zweiten Produkt musste aus Mangel an Substanz davon abgesehen werden. Wohl aber wurden noch von allen drei Verbindungen die Dibromadditionsprodukte erhalten. Dieselben bilden sich, wenn man einen Teil des betreffenden neuen Ketons und zwei Teile Brom in Chloroform löst und einige Zeit zusammen stehen lässt, nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,Br = C_6H_4(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

So entstehen das 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrompropanon-3, das 1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrom-propanon-3 und das 1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrom-propanon-3. Die ungesättigten Verbindungen gehen dabei in gesättigte über.

Ausser dem Acetophenon wurde, wie bereits oben erwähnt, auch das Methyl-p-tolylketon mit einigen Aldehyden kondensiert, und zwar ebenfalls mit den drei Mononitrobenzaldehyden, ferner mit Benzaldehyd selbst, mit Piperonal und Piperonylacroleïn.

Die Darstellung des Methyl-p-tolylketons nach der ursprünglichen Friedel-Crafts'schen Methode, wie sie z. B. von Claus und Wollner[1]) für das Methyl-p-xylylketon angegeben worden ist, ergab eine sehr schlechte Ausbeute.

Ich stellte daher das Keton nach einer neueren Modifizierung der alten Methode, wie sie G. Perrier[2]) für das Acetophenon und Benzophenon beschrieben hat, dar und erzielte, bei angenehmerer und kürzerer Arbeitsweise, eine bedeutend bessere Ausbeute.

Ich will hier die Angaben Perrier's[3]) kurz in der Hauptsache wiedergeben:

---

1) Ber. 18, 1856.
2) Centralblatt 1900, S. 950; Ber. 33, 815 f.
3) Ber. 33, 815.

„Man stellt zuerst die Doppelverbindungen $(R \cdot CO \cdot Cl)_2 Al_2Cl_6$ durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen Säurechlorid und Aluminiumchlorid her; darauf lässt man dieselben in Schwefelkohlenstofflösung auf die entsprechende Menge Kohlenwasserstoff einwirken. Nachdem die theoretische Menge Salzsäuregas entwickelt ist, lässt man abkühlen. Hierbei scheidet die Flüssigkeit die Doppelverbindung des Ketons mit Aluminiumchlorid in krystallisiertem Zustande ab, und es genügt, letztere mit kaltem Wasser zu zersetzen, um das Keton fast rein zu erhalten."

Das Methyl-p-tolylketon wurde nach diesem Verfahren dargestellt, wie wir im experimentellen Teile sehen werden.

Bevor ich daran ging, dieses Keton mit den oben genannten Aldehyden zu kondensieren, stellte ich zuerst noch einige unbekannte Derivate desselben dar, nämlich das Hydrazid und das Semicarbazon. Beide Verbindungen bilden wohlcharakterisierte, schön krystallisierte Körper.

Die Reduktion des Methyl-p-tolylketons zu dem entsprechenden sekundären Alkohol, dem Methyl-p-tolylcarbinol, $CH_3—CH(OH)—C_6H_4^{1,4}(CH_3)$, ist noch nicht gelungen. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhielt Claus[1]) leicht das Pinakon, während auch bei der Behandlung des Ketons mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge, sowie mit Zink und Salzsäure, nicht der Alkohol, sondern gelbe, ölige Produkte von hohem Siedepunkte, jedenfalls Kondensationsprodukte, erhalten wurden[2]). Bei der Destillation des Ketons mit Zinkstaub entsteht ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe[2]). Die Reduktion mit Jodwasserstoff liefert p-Aethyltoluol[2]).

Ich versuchte nun, das Keton nach der bewährten Ladenburg'schen Methode, mit Natrium und absolutem Alkohol, zu reduzieren, konnte jedoch auch auf diesem Wege nicht zu dem gewünschten Carbinol gelangen.

---

1) J. pr. Ch. (2) 41, 403.
2) J. pr. Ch. (2) 41, 404.

Die Kondensationsreaktionen zwischen dem Methyl-p-tolyketon und den drei Mononitrobenzaldehyden verliefen nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)\cdot CH\boxed{O + H_2}CH—CO—C_6H_4^{1,4}(CH_3) =$$
$$C_6H_4(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4^{1,4}(CH_3) + H_2O.$$

Es bilden sich die Körper 1-o-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3, 1-m-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3 und 1-p-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3, von denen ich auch die Semicarbazone darstellte.

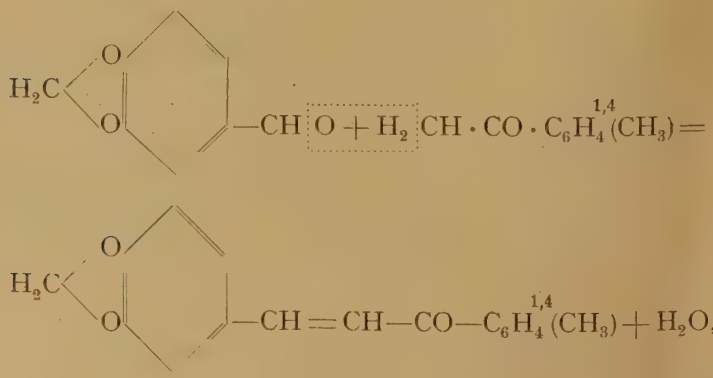
Analog verlief die Reaktion zwischen Benzaldehyd und dem Methyl-p-tolylketon:

$$C_6H_5\cdot CH\boxed{O + H_2}CH—CO—C_6H_4^{1,4}(CH_3) =$$
$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4^{1,4}(CH_3) + H_2O.$$

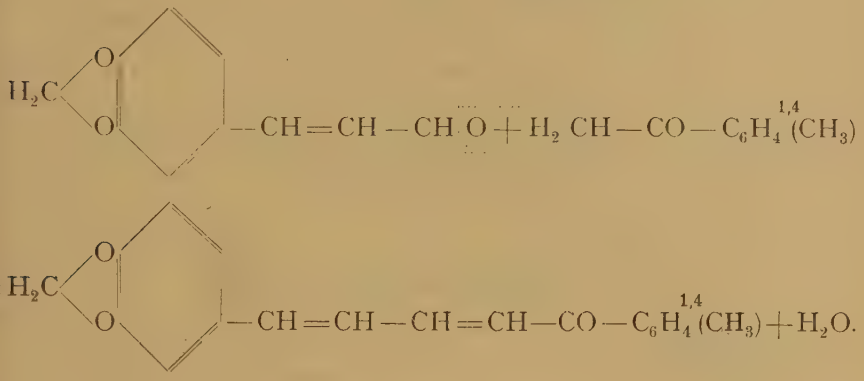
Es entsteht das 1-Phenyl-3-p-tolyl-propenon-3.

Piperonal und Piperonylacroleïn reagieren mit dem Methyl-p-tolylketon ebenfalls unter Wasseraustritt und Bildung ungesättigter Ketone.

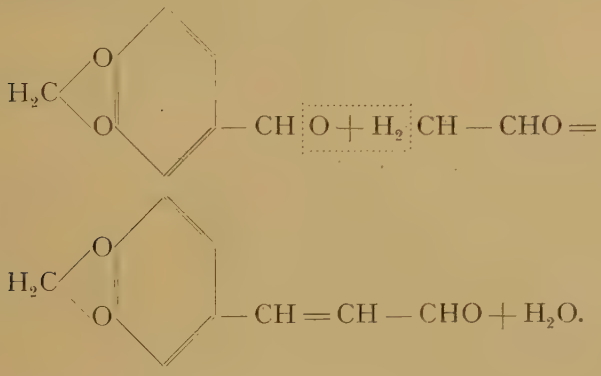
Mit Piperonal vereinigt sich das Keton unter Wasseraustritt zu dem 1-Methylen-m, p-dioxyphenyl-3-p-tolyl-propenon-3 nach der Gleichung:



mit Piperonylacroleïn zu dem 1-Methylen-m, p-dioxyphenyl-5-p-tolylpentadiën-1,3-on-5 nach der Gleichung:



Die Darstellungsweise des Piperonylacroleïns ist ebenfalls ein Beispiel für Kondensationen mittelst verdünnter Natronlauge. Es sind hier zwei Aldehyde, das Piperonal und der Acetaldehyd, die bei Gegenwart von zehnprozentiger Natronlauge unter Wasserabspaltung zu einem neuen, ungesättigten Aldehyd, dem Piperonylacroleïn, zusammentreten. Die Bildungsgleichung des Piperonylacroleïns, das zuerst von A. Ladenburg und M. Scholtz[1]) im Jahre 1894 dargestellt worden ist, ist die folgende:



1) Ber. 27, 2958.

Die Darstellungsweise des Piperonylacroleïns nach den Angaben von A. Ladenburg und M. Scholtz werde ich im experimentellen Teile beschreiben.

Von dem 1-Methylen-m,p-dioxyphenyl-3-p-tolyl-propenon-3 stellte ich noch das Phenylhydrazon dar.

Da auch bei den anderen, bis jetzt nach der alten Friedel-Crafts'schen Methode dargestellten Ketonen die Ausbeute stets zu wünschen übrig liess, so unternahm ich es zum Schlusse noch, ein anderes Keton, und zwar das Normalpropyl-phenylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ebenfalls nach der neuen Perrier'schen Modifikation darzustellen. Dieses Keton wurde zuerst von Ernst Schmidt und E. Fieberg[1]), sowie von Popoff[2]) durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem und benzoësaurem Calcium gewonnen:

$$C_3H_7 \cdot COOca^{3}) + C_6H_5\ COOca = C_3H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5 + CaCO_3.$$

Baeyer und Perkin[4]) erhielten dasselbe durch Zerlegung des Aethylbenzoylessigesters:

$$C_6H_5 - CO - CH(C_2H_5) - COOC_2H_5 + 2KOH = C_6H_5 - CO - CH_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH + K_2CO_3$$

Burcker[5]) stellte es im Jahre 1882 zuerst nach der alten Friedel-Crafts'schen Methode dar.

Ich verfuhr analog wie bei der Darstellung des Methyl-p-tolylketons und erzielte eine Ausbeute von 89 % der Theorie.

Von diesem Keton wurden ebenfalls einige noch nicht bekannte Derivate dargestellt, nämlich das Ketoxim, das Semicarbazon und das Phenylhydrazon. Letzteres konnte in Form seines salzsauren Salzes charakterisiert werden.

1) Ber. 6, 498.
2) Ber. 6, 560.
3) $ca = \frac{Ca}{2}$.
4) Ber. 16, 2131.
5) Ann. chim. phys. [5] 26, 467.

Experimenteller Teil.

Ueber das Cinnamylenacetophenon.

Das Cinnamylenacetophenon wurde nach Scholtz[1]) dargestellt: 50 g Zimmtaldehyd und 45 g Acetophenon werden in 200 g Alkohol gelöst und mit 20 g zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung nimmt zunächst eine rotbraune Farbe an, und nach einer halben Stunde beginnt Krystallausscheidung. Nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit von mehrere Centimeter langen, goldgelben, spiessigen Nadeln durchsetzt. Aus Alkohol umkrystallysiert, schmelzen dieselben bei 102—103°.

Das Keton hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH\ O + H_2\ CH - CO - C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Semicarbazon des Cinnamylenacetophenons.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - C - C_6H_5$$
$$N - NH - C \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix}$$

Molekulare Mengen Cinnamylenacetophenon und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden

1) Ber. 28, 1730.

auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und der Alkohol abdestiliert. Der Rückstand ist ein bei — 15° festwerdender, öliger Körper, der auf einem Thonteller getrocknet wurde und sich in Alkohol (leicht) und Aether löst. Aus alkoholischer Lösung ist er nicht direkt in fester Form zu erhalten, wohl aber, wenn man die alkoholische Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und sodann wieder einige Tropfen Alkohol zusetzt bis eben zur Klärung. Lässt man diese Lösung stehen, so verdunstet der Alkohol schneller als das Wasser, und die gelöste Substanz scheidet sich aus.

Das Semicarbazon lässt sich auch aus Aether umkrystallisieren.

Analyse: 0,1150 g Substanz ergaben:
0,3128 g CO_2 und
0,0617 g H_2O

0,1096 g Substanz ergaben bei 21,5° C und 754,2 mm Druck
14 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{18}H_{17}N_3O$ (Mol.-Gew. = 291)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	74,23	74,18
% H =	5,85	5,96
% N =	14,43	14,42

Phenylhydrazon des Cinnamylenacetophenons.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - C(=N - NH \cdot C_6H_5) - C_6H_5$$

Versetzt man das Keton mit Phenylhydrazin (molekulare Mengen) in essigsaurer Lösung, so scheidet sich das Phenylhydrazon in Krystallen aus, die in Aether und Ligroïn unlöslich, in Eisessig und Alkohol löslich, in Benzol

leicht löslich sind. Sie wurden aus Alkokol umkrystallisiert und bilden bräunlichgelbe, unter dem Mikroskop sternförmig zusammengewachsene Prismen vom Schmelzpunkte 125—126°. Dieselben vertragen das Trocknen über Schwefelsäure nicht.

Analyse: 0,1210 g Substanz ergaben:

0,3776 g CO_2 und
0,0658 g H_2O.

Für die Formel $C_{23}H_{20}N_2$ (Mol.-Gew. = 324)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	85,18	85,11
% H =	6,18	6,04

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1986 g Substanz ergaben bei 24,5° C und 761,8 mm Druck

15,5 ccm Stickstoff;

II. 0,1124 g Substanz ergaben bei 24,8° C und 760,2 mm Druck

8,7 ccm Stickstoff.

Für obige Formel

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% N =	8,64	8,57	8,61

Reduktion des Cinnamylenacetophenons.

Die alkoholische Lösung des Ketons wurde mit Zinn und alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein Körper aus, der abfiltriert, abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Derselbe ist gelbbraun, krystallinisch und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 80—81°.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,0705 g Substanz ergaben:

0,2196 g CO_2 und
0,0527 g H_2O.

II. 0,0912 g Substanz ergaben:

0,2841 g CO_2 und
0,0683 g H_2O.

Diese Zahlen ergeben:

	I.	II.
% C =	84,94	84,96
% H =	8,30	8,32

Diese Werte stimmen nun mit den für die Formel $C_{17}H_{20}O$ berechneten überein:

Für die Formel $C_{17}H_{20}O$ (Mol.-Gew. = 240)

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
% C =	85,00	84,94	84,96
% H =	8,33	8,30	8,32.

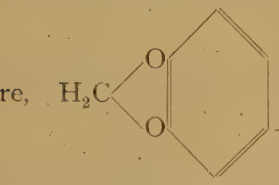
Es sind also sechs Wasserstoffatome eingetreten, und zwar unter Lösung der beiden Doppelbindungen und Reduktion der Ketongruppe. Die Reaktion muss nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + 6H =$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5.$$

Der Name dieser Verbindung ist nach der neuen Nomenklatur 1,5-Diphenyl-pentan-5-ol.

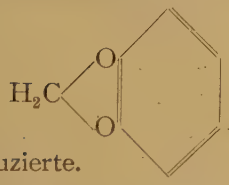
Dass keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, beweist die Unfähigkeit, Brom zu addieren, und dass auch die Ketongruppe reduziert sein muss, geht aus der Analyse hervor, denn die Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ verlangt 85,71 % C und 7,56 % H.

Es sind bis jetzt nur zwei Körper, die diese ungesättigte Kette $-CH=CH-CH=C\langle$ tragen, reduziert worden, und zwar beide mit Natriumamalgam. Dies sind die Piperinsäure, $C_6H_3(OH)_2-CH=CH-CH=CH-COOH$, die zur Hydropiperinsäure, $C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$, reduziert wurde[1]), und die Piperonylenmalonsäure,



$-CH=CH-CH=C=(COOH)_2$,

die M. Scholtz[2]) zur β,γ-Dihydropiperonylenmalonsäure,



$-CH_2-CH=CH-CH=(COOH)_2$,

reduzierte.

Bei der Reduktion dieser beiden Säuren mit Natriumamalgam wurden also nur zwei Wasserstoffatome addiert unter Lösung der einen Doppelbindung und Verschiebung der anderen, während bei der Reduktion des Cinnamylenacetophenons mit Zinn und Salzsäure sowohl beide Doppelbindungen unter Addition von vier Atomen Wasserstoff gelöst als auch die Ketongruppe reduziert wurde.

Es wäre nun interessant, zu untersuchen, ob sich das Cinnamylenacetophenon bei der Behandlung mit Natriumamalgam oder bei vorsichtig geleiteter Reduktion den beiden genannten Säuren analog verhält und ein Reduktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_2-CO-C_6H_5$ liefert. Da mich jedoch diese Untersuchungen zu weit von meinem Thema abgeführt hätten, habe ich hier davon Abstand genommen.

---

1) Beilstein, 3. A. (1896), II, 1869.

1) Ber. 28, 1190 f.

Wohl aber habe ich versucht, das Cinnamylenaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, das ja dieselbe ungesättigte Kette $-CH=CH-CH=CH-$ trägt, auf gleiche Weise wie das Cinnamylenacetophenon mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren.

Ich stellte das Cinnamylenaceton nach den Angaben von Diehl und Einhorn[1]) dar:

In einer grossen, mit einem gut schliessenden Glasstöpsel versehenen Flasche werden 80 Teile Aceton in 3600 Teilen Wasser gelöst und 40 Teile Zimmtaldehyd zugegeben. Man schüttelt gut durch, wobei eine weisse Emulsion gebildet wird, giebt hierzu 40 Teile einer 10-prozentigen Natronlauge und wiederholt das Schütteln der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit. Die zuerst gebildete weisse Emulsion ändert die Farbe nach dem Zusatz des Alkalis bald, indem sie einen ausgeprägt gelben Ton annimmt, und ist nunmehr weit beständiger als vorher. Nach 48-stündigem Stehen ist die Kondensation beendet, und es hat sich der grösste Teil des Produktes am Boden in Form einer festen, krystallinischen Masse abgeschieden. Das Kondensationsprodukt wird abfiltriert, abgepresst und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisiert. Es schmilzt bei 68°.

Die Bildungsgleichung bei dieser Reaktion ist die folgende:

$$C_6H_5-CH=CH-CH\boxed{O+H_2}CH-CO-CH_3=$$
$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3+H_2O.$$

Ich verfuhr nun mit dem Cinnamylenaceton analog wie bei der Reduktion des Cinnamylenacetophenons. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Ketons mit alkoholischer Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit tief dunkel und wurde dann während des Erhitzens wieder hell. Nachdem 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt worden war, wurde von unverbrauchtem Zinn abfiltriert und der Alkohol abdestilliert, wobei ein schwarzes Harz zurückblieb. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton löslich, konnte

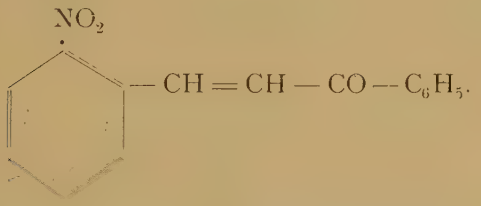
1) Ber. 18, 2321 f.

aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Bei der Destillatiou im luftverdünnten Raume ging bei 17 mm Druck fast alles als schwarzbraunes Destillat über, indem das Thermometer langsam und allmählich von 120° auf 200° stieg.

Die Reduktion des Cinnamylenacetons verlief also nicht analog der des Cinnamylenacetophenons, sondern es resultierten lediglich Verschmierungsprokte.

I. Kondensation des Acetophenons mit o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd.

1. 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3.



Molekulare Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon wurden in Alkohol gelöst und mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit fiel eine braune, voluminöse Masse aus, die beim Filtrieren dem Filter wie ein filzartiger Ueberzug anhaftete. Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Produkt hellbraune, verfilzte, feine Nädelchen, die bei 124° schmelzen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt das Keton eine charakteristische grünrote Fluorescenz.

Analyse:

0,1636 g Substanz ergaben: 0,4272 g CO_2 und 0,0632 g H_2O. 0,1249 g Substanz ergaben bei 17,5° C. und 741,2 mm Druck

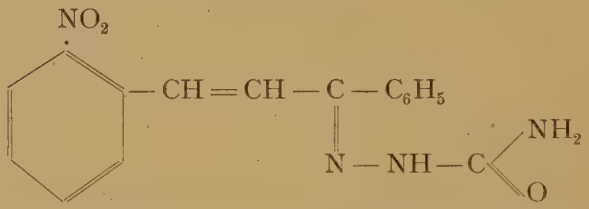
6 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{35}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. = 253)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	71,15	71,21
% H =	4,35	4,29
% N =	5,53	5,47.

Von dem 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3 war bereits ein Isomeres bekannt, nämlich das Benzyliden-o-Nitroacetophenon von der Formel $C_6H_4(NO_2) - CO - CH = CH - C_6H_5$, das durch Kondensation von o-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd entsteht [1]). Nach der neuen Nomenklatur würde dieser Verbindung der Name 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-1 zukommen.

Semicarbazon des 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenons-3.



Dieses entsteht, wenn man molekulare Mengen Keton und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) in alkoholischer Lösung zusammengiebt und die Mischung stehen lässt. Nach ca. 2 Tagen ist das Semicarbazon als goldgelber Niederschlag ausgefallen, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Verbindung krystallisiert in goldgelben, mikroskopisch kleinen, verfilzten, haarförmigen Nädelchen, die bei 177,5° schmelzen.

Analyse:

0,1897 g Substanz ergaben:

0,4306 g CO_2 und

0,0779 g H_2O.

1) Beilstein, 3. A. III, 246; Ber. 28, 2498.

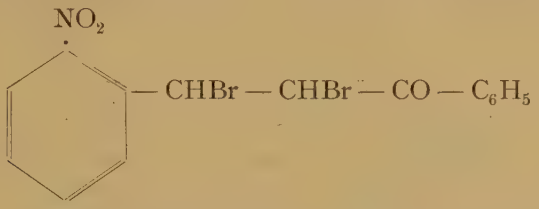
0,2151 g Substanz ergaben bei 15° C und 753,2 mm Druck

33,5 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{16}H_{14}N_4O_3$ (Mol.-Gew. = 310)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	61,94	61,91
% H =	4,52	4,56
% N =	18,06	18,06 (!).

1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrom-propanon-3.



Dieses Dibromadditionsprodukt erhält man, wenn man einen Teil 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3 uud 2 Teile Brom in Chloroform löst und zusammen stehen lässt.

Nach 36 Stunden hatten sich kleine, orangefarbene Prismen ausgeschieden, die aus Chloroform umkrystallisiert wurden. Es sind kurze, dicke, bündel- oder sternförmig zusammengewachsene, gelblichweisse, vierseitige Prismen, die sich an der Luft allmählich unter Bräunung zersetzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 167—168°.

Analyse:

0,1130 g Substanz ergaben:

0,1803 g CO_2 und
0,0274 g H_2O.

Für die Formel $C_{15}H_{11}O_3Br_2N$ (Mol.-Gew. = 413)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	43,58	43,51
% H =	2,66	2,69.

Brombestimmung:

0,1770 g Substanz ergaben:

0,1610 g AgBr.

Für obige Formel

	Berechnet:	Gefunden:
% Br =	38,74	38,70.

2. 1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3.

$$-CH=CH-CO-C_6H_5.$$

Eine alkoholische Lösung molekularer Mengen Acetophenon und m-Nitrobenzaldehyd wurde mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte sofort zu einem voluminösen, fleischfarbenen Krystallbrei, der abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Das Keton bildet gelbe, mikroskopisch feine Nädelchen, die sich zu sammetglänzenden Rosetten und moos- oder pilzartigen Aggregaten vereinigen. Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig löslich, in Aether und Ligroïn so gut wie unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 145—146°. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt als fein suspendierter Niederschlag aus, der sich langsam krystallinisch absetzt.

Analyse:

0,1097 g Substanz ergaben:

0,2860 g CO_2 und

0,0433 g H_2O.

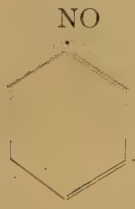
0,1140 g Substanz ergaben bei 13,6° C und 743,6 mm Druck

5,5 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{15}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. = 253)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	71,15	71,11
% H =	4,35	4,39
% N =	5,53	5,54.

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrom-propanon-3.



Ein Teil 1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3 und 2 Teile Brom wurden in Chloroform gelöst und 3 Tage zusammen stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich das Produkt in schönen, durchsichtigen, prächtig ausgebildeten, farblosen Rhomboëdern ausgeschieden, die, in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich, bereits analysenrein waren. – Dieselben schmelzen bei 187°.

Analyse: Brombestimmung:
0,2154 g Substanz ergaben:
0,1964 g Ag Br.

Für die Formel $C_{15}H_{11}O_3Br_2N$ (Mol.-Gew. = 413)

	Berechnet:	Gefunden:
% Br =	38,74	38,79.

3. 1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3.

Molekulare Mengen Acetophenon und p-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein voluminöser Krystallbrei aus, der abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die Substanz ist unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Benzol und Aceton.

Das Keton krystallisiert in mikroskopisch kleinen Täfelchen, die spiessförmige, nadelige und haarförmige Aggregate bilden. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°.

Analyse:

0,1722 g Substanz ergaben:

0,4489 g CO_2 und

0,0668 g H_2O.

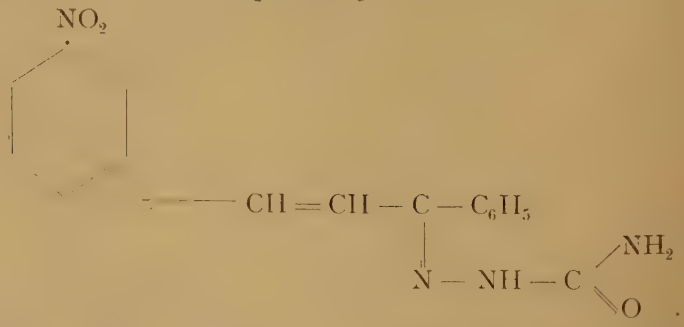
0,1629 g Substanz ergaben bei 15,5° C und 756 mm Druck

7,8 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{15}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. = 253)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	71,15	71,09
% H =	4,35	4,31
% N =	5,53	5,56.

Semicarbazon des 1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3.



Man erhält dasselbe, wenn man molekulare Mengen Keton und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kalium-

acetat) in alkoholischer Lösung zusammengiebt. Es fällt alsbald ein gelber Niederschlag aus, der aus winzig kleinen, glänzenden Schüppchen besteht. Derselbe wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 178—179°.

Analyse:

0,1720 g Substanz ergaben:

0,3904 g CO_2 und

0,0704 g H_2O.

0,2192 g Substanz ergaben bei 17° C und 754,9 mm Druck

34,3 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{16}H_{14}N_4O_3$ (Mol.-Gew. = 310)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	61,94	61,90
% H =	4,52	4,55
% N =	18,06	18,01

1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrom-propanon-3.

——CHBr — CHBr — CO — C_6H_5.

Löst man einen Teil 1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3 und 2 Teile Brom in Chloroform und lässt die Mischung 36 Stunden stehen, so addiert das Keton 2 Atome Brom, und es bildet sich das 1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-1,2-dibrom-propanon-3. Dasselbe scheidet sich in gelblichen, nadelig und spiessförmig ausgebildeten, rhombischen Prismen ab, die zu sternförmigen Aggregaten zusammengewachsen sind. Das Produkt löst sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert die Verbindung in weissen, kleinen, nadel- und haarförmigen Prismen, die sich ebenfalls zu stern-

förmigen Aggregaten vereinigen. Dieselben schmelzen bei 148° und zersetzen sich an der Luft (auch im nicht evakuierten Exsiccator) unter Bräunung.

Analyse: Brombestimmung:
0,1987 g Substanz ergaben:
0,1809 g AgBr.

Für die Formel $C_{15}H_{11}O_3Br_2N$ (Mol.-Gew. = 413)

	Berechnet:	Gefunden:
% Br =	38,74	38,73.

II. Kondensation des Methyl-p-tolylketons mit aromatischen Aldehyden.

Darstellung des Methyl-p-tolylketons.

Das Keton wurde, wie ich bereits in der Einleitung ausgeführt habe, nach der von G. Perrier angegebenen Modifizierung der alten Friedel-Crafts'schen Methode dargestellt.

Molekulare Mengen Acetylchlorid und Aluminiumchlorid wurden erwärmt zur Bildung der Doppelverbindung $(CH_3 — CO \cdot Cl)AlCl_3$. Sodann liess ich zu der in Schwefelkohlenstoff gelösten Reaktionsmasse berechnete Mengen Toluoltropfen.

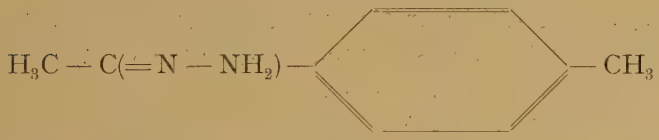
Nach 3 Stunden war die Entwickelung von Salzsäuregas beendet, und es hatte sich analog den Angaben Perriers die Doppelverbindung $[CH_3 — CO — C_6H_4^{1,4}(CH_3)]AlCl_3$ gebildet. Zur Zersetzung dieser Doppelverbindung wurde nun die erkaltete Masse unter guter Kühlung in kleinen Portionen in kaltes Wasser gegossen, wobei das Keton in Freiheit gesetzt wurde. Hierauf wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mehrere Male mit frischem

Wasser und schwacher Sodalösung (zur Entfernung saurer Substanzen) gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

Das Keton ging bei 217° über, im Fraktionierkolben verblieb nur eine ganz geringe Menge Harz. Das Keton wurde nochmals fraktioniert und sott konstant bei 217°.

Es ist eine geblich gefärbte, ölige, lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, schwach an Blausäure und Nitrobenzol erinnerndem Geruch. Lösungsmittel sind Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn. In Chloroform löst sich das Keton erst beim Erwärmen [1]). Die Ausbeute betrug ca. 70 % der Theorie.

Hydrazid des Methyl-p-tolylketons.



Dieses bildet sich, wenn man molekulare Mengen Keton und Hydrazin (aus dem Sulfat und Natriumkarbonat) in alkoholischer Lösung zusammenbringt und stehen lässt. Es scheiden sich prachtvolle, gelbe Nadeln ab, die abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Körper bildet prächtig ausgebildete, gelbe, rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether löslich sind und bei 131—132° schmelzen.

Analyse:

0,1278 g Substanz ergaben:

0,3412 g CO_2 und

0,0944 g H_2O.

0,0982 g Substanz ergaben bei 21,5° C und 744,5 mm Druck

16,6 ccm Stickstoff.

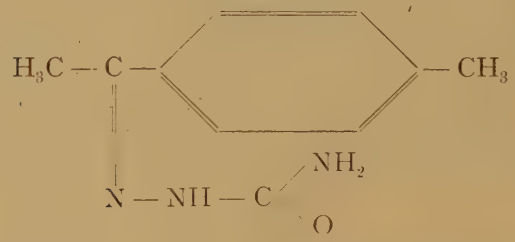
---

1) Vergl. a. J. pr. Ch. (2) 41, 400.

Für die Formel $C_9H_{12}N_2$ (Mol.-Gew. = 148)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	72,97	72,81
% H =	8,11	8,20
% N =	18,92	18,80.

Semicarbazon des Methyl-p-tolylketons.



Es entsteht, wenn man molekulare Mengen Keton und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) in alkoholischer Lösung zusammengiebt. In kurzer Zeit scheiden sich glänzende, kleine, weisse Krystalle ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Dieselben sind in Alkohol ziemlich schwer löslich und wurden daraus umkrystallisiert. Sie erscheinen unter dem Mikroskop als kleine, zu kleinen Büscheln oder Warzen zusammengewachsene Prismen und schmelzen bei 204—205°.

Analyse:

0,1940 g Substanz ergaben:

0,4457 g CO_2 und

0,1210 g H_2O.

0,1196 g Substanz ergaben bei 20,5° C und 747 mm Druck

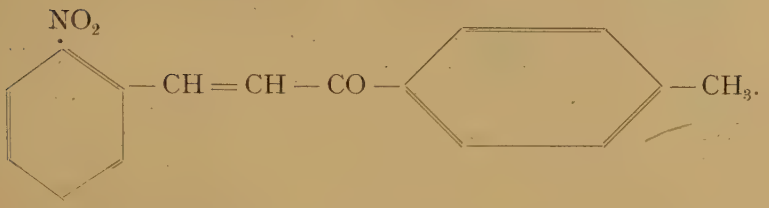
23,5 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{10}H_{13}N_3O$ (Mol.-Gew. = 191)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	62,83	62,65
% H =	6,81	6,93
% N =	21,99	22,03.

1. Kondensation des Methyl-p-tolylketons mit o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd.

a) 1-o-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3.



Versetzt man molekulare Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Methyl-p-tolylketon in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen 10-prozentiger Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, sodann durch alle Nuancen des Braun hindurch bis tief dunkelbraun. Nach dreitägigem Stehen haben sich kleine, bräunlichgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln ausgeschieden, die unter dem Mikroskop als vierseitige, spiessige Prismen erscheinen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz glänzende, mikroskopisch kleine, rechteckige, flache Täfelchen vom Schmelzpunkte 106—107°.

Analyse:

0,1108 g Substanz ergaben:

0,2920 g CO_2 und
0,0481 g H_2O.

0,1047 g Substanz ergaben bei 18,5° C und 749,7 mm Druck

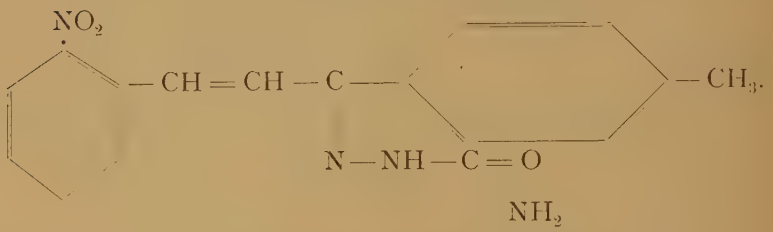
4,8 ccm Stickstoff

Für die Formel $C_{16}H_{13}O_3N$ (Mol.-Gew. = 267)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	71,91	71,88
% H =	4,87	4,82
% N =	5,24	5,24 (!)

Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt das Keton keine charakteristische Färbung.

Semicarbazon des 1-o-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenons-3.



Wenn man molekulare Mengen Keton und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) in alkoholischer Lösung zusammen stehen lässt, so scheidet sich das Semicarbazon in Form von gelben, glänzenden, mikroskopisch kleinen, prismatischen Nädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden und bei 111° schmelzen.

Analyse:

0,1755 g Substanz ergaben:

0,4053 g CO_2 und
0,0769 g H_2O.

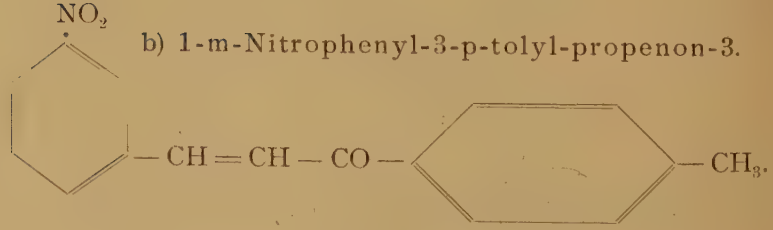
0,1980 g Substanz ergaben bei 17° C und 750 mm Druck

30 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{17}H_{16}N_4O_3$ (Mol.-Gew. = 324)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	62,96	62,99
% H =	4,94	4,87
% N =	17,28	17,31.

b) 1-m-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3.



Molekulare Mengen m-Nitrobenzaldehyd und Methyl-p-tolylketon wurden in alkoholischer Lösung mit 10-prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich rot und erstarrte bald zu einer blasshimbeerroten Krystallmasse. Die Substanz ist löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn. Aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff krystallisiert das Keton in feinen, haarförmigen, verfilzten, gelben Nädelchen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, vierseitige Prismen erscheinen. (Aus Methylalkohol erhält man ein wenig grössere Krystalle.) Der Schmelzpunkt liegt bei 137 °.

Analyse:

0,1672 g Substanz ergaben:

0,4408 g CO_2 und

0,0464 g H_2O.

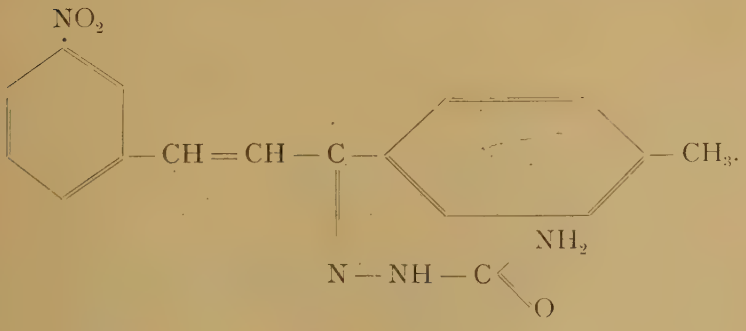
0,1594 g Substanz ergaben bei 18° C und 748 mm Druck

7,3 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{16}H_{13}O_3N$ (Mol.-Gew. = 267)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	71,91	71,90
% H =	4,86	4,89
% N =	5,24	5,22

Semicarbazon des 1-m-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenons-3.



Man erhält dasselbe, wenn man das 1-m-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3 in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) versetzt. Nach ca. 15-stündigem Stehen sind lange, weisse, fadenförmige Nadeln ausgefallen, die dem Filter wie ein filzartiger Ueberzug anhaften. Aus Alkchol umkrystallisiert, bildet der Körper farblose, haar- und spiessförmige Nädelchen, bei denen, unter dem Mikroskop betrachtet, steile, rhombische Pyramiden vorherrschen. Die Substanz schmilzt bei 140°.

Analyse:

0,1598 g Substanz ergaben:

0,3686 g CO_2 und
0,0715 g H_2O.

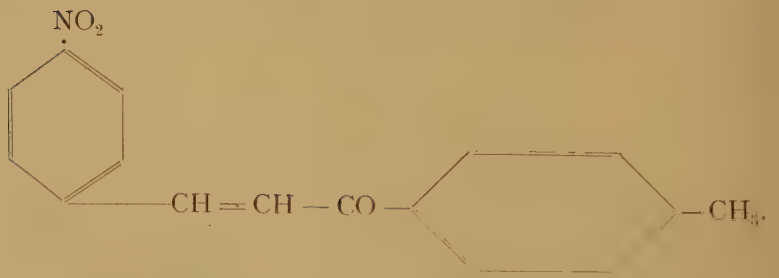
0,2104 g Substanz ergaben bei 16,3° C und 743,1 mm Druck

31,8 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{17}H_{16}N_4O_3$ (Mol.-Gew. = 324)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	62,96	62,91
% H =	4,94	4,97
% N =	17,28	17,22.

c) 1-p-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3.



Molekulare Mengen Methyl-p-tolylketon und p-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und mit zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Die

Flüssigkeit färbte sich rot und erstarrte bald zu einem graugelben Krystallbrei. Das Produkt ist in Chloroform, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, in Ligroïn unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert das Keton in gelben, mikroskopisch feinen, haarförmigen Nädelchen, die sich wie Sammet anfühlen und bei 161° schmelzen.

Analyse:

0,1766 g Substanz ergaben:

0,4660 g CO_2 und

0,0769 g H_2O.

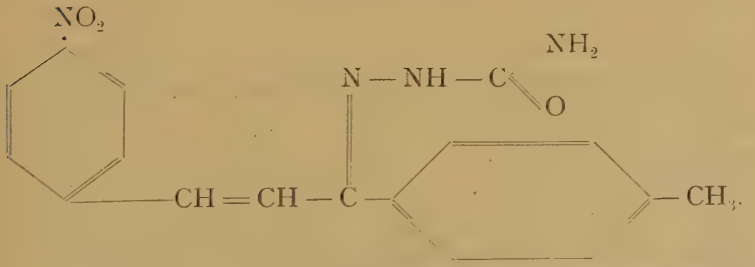
0,1978 g Substanz ergaben bei 17,9° C und 751,2 mm Druck

9,2 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{16}H_{13}O_3N$ (Mol.-Gew. = 267)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	71,91	71,96
% H =	4,87	4,84
% N =	5,24	5,28

Semicarbazon des 1-p-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenons-3.



Versetzt man eine alkoholische Lösung des Ketons mit der berechneten Menge Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat), so fällt beim Stehen das Semicarbazon als gelber Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, krystallinische Aggregate bildet. Schmelzpunkt 200°.

Analyse:

0,2427 g Substanz ergaben:

0,5597 g CO_2 und
0,1073 g H_2O.

0,1786 g Substanz ergaben bei 16,1° C und 751 mm Druck

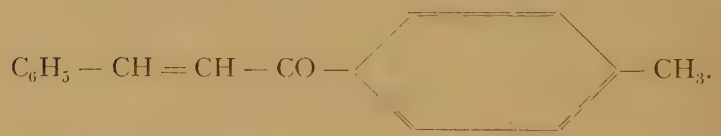
26,8 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{17}H_{16}N_4O_3$ (Mol-Gew. = 324)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	62,96	62,90
% H =	4,94	4,91
% N =	17,28	17,27.

2. Kondensation des Methyl-p-tolylketons mit Benzaldehyd.

1-Phenyl-3-p-tolyl-propenon-3.



Die alkoholische Lösung molekularer Mengen Methyl-p-tolylketon und Benzaldehyd wurde mit einigen Tropfen zehnprozentiger Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich zuerst ein öliges Produkt aus, das sich nach zweiwöchentlichem Stehen in einen festen und einen öligen Körper geschieden hatte. Der ölige Körper bestand aus unverändertem Benzaldehyd und etwas unverändertem Keton, der feste war das Kondensationsprodukt, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Dasselbe schmilzt bei 59—60°, ist ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich und bildet gelbe, dünntafelige Kryställchen. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man keine charakteristische Färbung.

Analyse:

0,1270 g Substanz ergaben:

0,4031 g CO_2 und

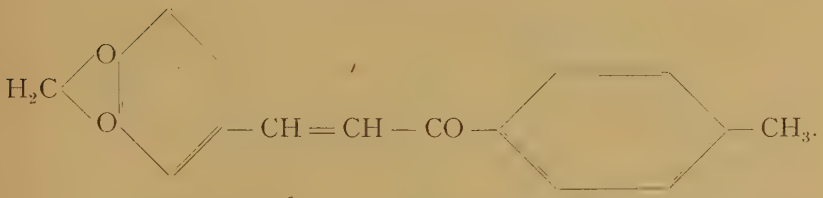
0,0716 g H_2O.

Für die Formel $C_{16}H_{14}O$ (Mol.-Gew. = 222)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	84,49	84,57
% H =	6,31	6,24.

3. Kondensation des Methyl-p-tolylketons mit Piperonal.

1-Methylen-m, p-dioxyphenyl-3-p-tolyl-propenon-3.



Eine Mischung molekularer Mengen Methyl-p-tolylketon und Piperonal wurde in alkoholischer Lösung mit zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Nach einigen Stunden war das Kondensationsprodukt in Form gelber, feiner Nadeln ausgefallen, die zu prachtvollen, sammetglänzenden Rosetten gruppiert waren.

Das Keton löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton, Eisessig, nicht in Aether. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe, goldglänzende, schuppige Kryställchen vom Schmelzpunkte 130°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine charakteristische blutrote Färbung.

Analyse:

0,1526 g Substanz ergaben:

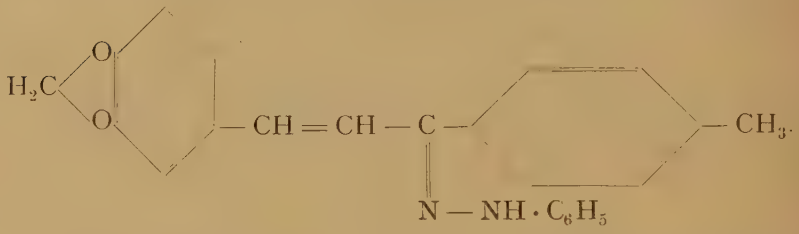
0,4295 g CO_2 und

0,0724 g H_2O.

Für die Formel $C_{17}H_{14}O_3$ (Mol.-Gew. = 266)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	76.69	76,61
% H =	5,26	5,14.

Phenylhydrazon des 1-Methylen-m, p-dioxy-phenyl-3-p-tolyl-propenons-3.



Man erhält dasselbe, wenn man molekulare Mengen Keton und Phenylhydrazin, in Alkohol gelöst, sechs Stunden zusammen stehen lässt. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich honiggelbe, prismatische Tafeln ausgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Körper ist löslich in Alkohol und Chloroform, so gut wie unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°.

Analyse:

0,1286 g Substanz ergaben:

0,3654 g CO_2 und
0,0645 g H_2O.

0,1082 g Substanz ergaben bei 21° C und 753,8 mm Druck

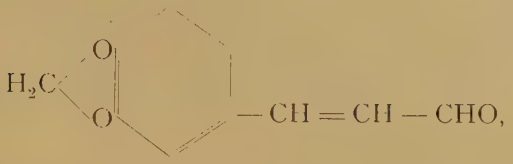
7,5 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{23}H_{20}N_2O_2$ (Mol.-Gew. = 356)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	77,53	77,49
% H =	5,62	5,57
% N =	7,86	7,80

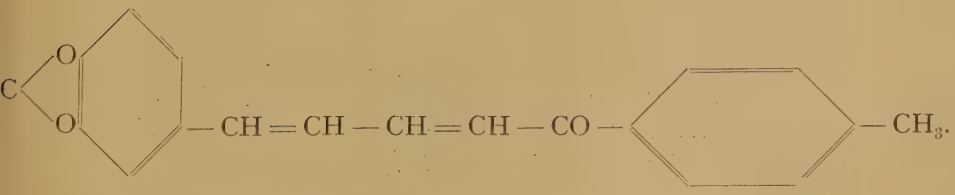
4. Kondensation des Methyl-p-tolylketons mit Piperonylacroleïn.

Das Piperonylacroleïn,



wurde nach den Angaben von A. Ladenburg und M. Scholtz[1]) dargestellt: 10 g Piperonal wurden mit 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser und 10 g einer 10-prozentigen Natronlauge 48 Stunden unter öfterem Umschütteln mässig erwärmt. Es entsteht hierbei in der Flüssigkeit alsbald eine milchige Trübung, während sich ein gelbes, später braun werdendes Oel abscheidet. Das Oel wird durch Ausschütteln mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und nach dem Abdampfen des Aethers der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 mm Druck geht bis 180° ein gelbes Oel über, das zum grössten Teile aus unverändertem Piperonal besteht, welches sich in kurzer Zeit in grossen Krystallen ausscheidet. Der von 180—190° übergehende Anteil erstarrt bald zu einer gelben Krystallmasse, die das Piperonylacroleïn darstellt. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert, bildet gelbe Blättchen von schwachem, aromatischem Geruch und schmilzt bei 70°.

1-Methylen-m, p-dioxyphenyl-5-p-tolyl-pentadiën-1,3-on-5.



1) Ber. 27, 2958.

Die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Methyl-p-tolylketon und Piperonylacroleïn wurden zusammengegeben und mit einigen Tropfen 10-prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht. Auf Zusatz von Wasser fiel das neue Keton als gelber Niederschlag aus, der leicht in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Aether, nicht in Benzol und Ligroïn löslich ist. Das 1-Methylen-m,p-dioxyphenyl-5-p-tolyl-pentadiën-1,3-on-5 krystallisiert aus Alkohol in gelbbraunen Krystallwarzen und schmilzt bei 118—119°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt das Keton eine charakteristische purpurrote Färbung.

Analyse:

0,1117 g Substanz ergaben:

0,3194 g CO_2 und

0,0550 g H_2O.

Für die Formel $C_{19}H_{16}O_3$ (Mol.-Gew. = 292)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	78,08	77,99
% H =	5,48	5,47.

Darstellung des Normalpropylphenylketons und einiger Derivate desselben.

Es wurden molekulare Mengen Butyrylchlorid und Aluminiumchlorid erwärmt, wobei sich die Doppelverbindung $(C_3H_7 - CO \cdot Cl)\,AlCl_3$ bildete.

Hierauf löste ich die Reaktionsmasse in Schwefelkohlenstoff und liess zu dieser Lösung die berechnete Menge Benzol tropfen. Das gebildete Chlorwasserstoffgas entwich, und nach ca. 3 Stunden war die Reaktion beendet. Es hatte sich die Doppelverbindung des Ketons mit Aluminiumchlorid: $(C_3H_7 - CO - C_6H_5)\,AlCl_3$, gebildet. Die erkaltete Masse wurde nun unter guter Kühlung in kleinen Portionen in kaltes Wasser gegossen, wobei die Doppelverbindung zersetzt und das Keton in Freiheit gesetzt wurde. Sodann wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mehrere

Male mit frischem Wasser und zur Entfernung saurer Substanzen mit schwacher Sodalösung gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei ca. 222° ging ein schwach gelblich gefärbter, aromatisch riechender Körper, das Normalpropyl-phenylketon, über.

Dieses Keton hatte sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CO - Cl + H - C_6H_5 = HCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CO - C_6H_5.$$

Zur Reinigung wurde dasselbe nochmals fraktioniert.

Normalpropyl-phenyl-ketoxim.

$$C_3H_7 - C(=N \cdot OH) - C_6H_5.$$

Eine Lösung des Ketons in Alkohol wurde mit der berechneten Menge Hydroxylamin (aus dem Chlorhydrat und Natriumkarbonat) versetzt und die Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Pottasche getrocknet und sodann der Aether abdestilliert. Es resultierte ein dickflüssiges Oel, das bei —16° fest, beim Wärmerwerden aber wieder butterweich wurde. Es wurde auf einem Thonteller abgepresst und einige Male aus Aether umkrystallisiert. Das Oxim krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln, die jedoch hygroskopisch und zerfliesslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 49—50°.

Analyse:

0,1244 g Substanz ergaben:

0,3339 g CO_2 und
0,0868 g H_2O.

0,1912 g Substanz ergaben bei 21,9° C. und 745,5 mm Druck

14,7 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{10}H_{13}NO$ (Mol.-Gew. = 163)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	73,62	73,21
% H =	7,97	7,75
% N =	8,59	8,53.

Phenylhydrazon des Normalpropylphenylketons.

$$C_3H_7 - C(=N - NH \cdot C_6H_5) - C_6H_5.$$

Eine Lösung molekularer Mengen Keton und Phenylhydrazin in Alkohol wurde über Nacht zusammen stehen gelassen. Es schied sich ein in mehr Alkohol lösliches Oel ab, das erst bei —18° anfing, fest zu werden. Bei längerem Aufbewahren wird es dunkel und verharzt.

Zur Charakterisierung der Verbindung konnte das

salzsaure Salz

dargestellt werden. Dasselbe lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren, schmilzt bei 199—201° und ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether. Es krystallisiert in dünnen, bräunlichen Schüppchen.

Analyse:

0,1130 g Substanz ergaben:

0,2895 g CO_2 und

0,0686 g H_2O.

0,0985 g Substanz ergaben bei 25° C und 756 mm Druck

9,1 ccm Stickstoff.

Für die Formel $C_{16}H_{19}N_2Cl$ (Mol.-Gew. = 274,5)

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	69,95	69,88
% H =	6,92	6,74
% N =	10,20	10,20 (!).

Lebenslauf.

Ich, Reinhard Sorge, evangel. Konfession, wurde am 29. Oktober 1876 zu Alsbach bei Limbach im Fürstentume Schwarzburg-Rudolstadt geboren. Von 1881—1889 besuchte ich die Volksschule zu Thalbürgel bei Bürgel (Grossherzogtum Sachsen-Weimar-Eisenach) und darauf das Grossherzogliche Gymnasium Carolo-Alexandrinum zu Jena. Diese Anstalt verliess ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife und widmete mich bis Michaelis 1900 an der Universität Jena dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie. Hierauf setzte ich meine Studien an der Königl. Universität Breslau fort und bestand hier am 26. Februar 1901 das Verbandsexamen, am 20. Juni 1902 das Examen rigorosum. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Auerbach, Baumgartner, Binswanger, Detmer, Duden, Freudenthal, Herz, Heydweiller, Hintze, Knorr, Ladenburg, Linck, O. E. Meyer, Milch, Scholtz, Winkelmann, Wolff, Ziehen.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I.

Die Unterscheidung linearer und angularer Ringsysteme bietet für die Beurteilung der Beständigkeit derselben wertvolle Anhaltspunkte.

II.

Unsere gegenwärtige Kenntnis der Atomgewichte macht eine Modifikation des periodischen Systems der Elemente erforderlich.

III.

Zwischen den Lösungen eines Colloïds und eines Krystalloïds ist kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied.

IV.

Der trigonale Charakter des Wurtzit und des Greenockit ist noch nicht erwiesen.